ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DES

POINTS D'ÉBULLITION

CHEZ LES ISOMÈRES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

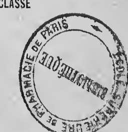
Le 13 *Août* 1880

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

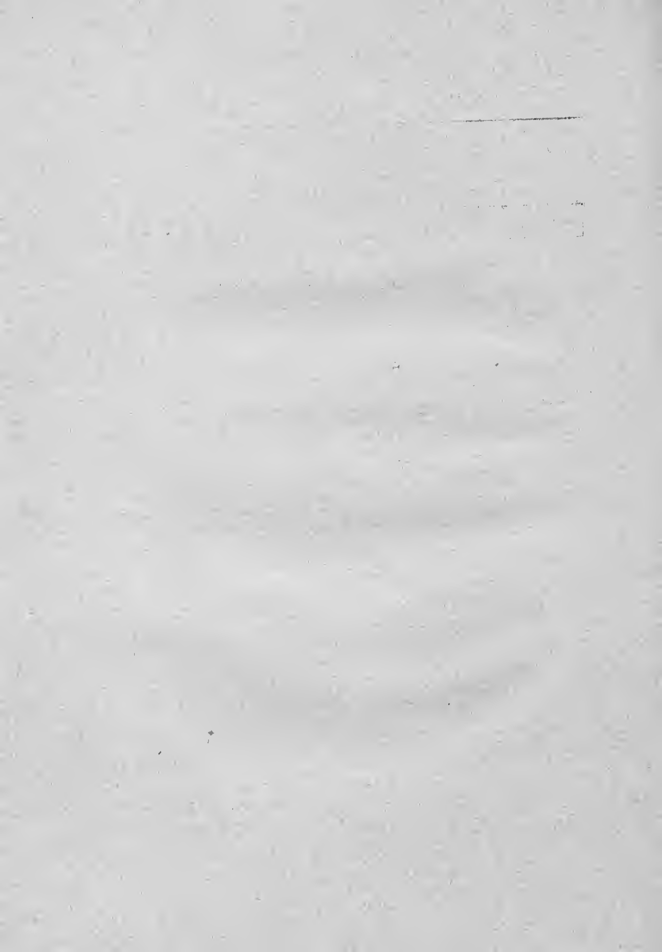
FRANÇOIS RUYSSEN

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
MÉDAILLE D'ARGENT, 1874
MÉDAILLE D'OR ET MENTION HONORABLE, 1875
MÉDAILLE D'ARGENT ET PRIX DESPORTES, 1876



PARIS
TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT
19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1880



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DES

POINTS D'ÉBULLITION

CHEZ LES ISOMÈRES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

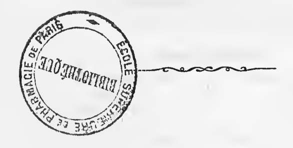
Le 13 *Août* 1880

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

FRANÇOIS RUYSSEN

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
MÉDAILLE D'ARGENT, 1874
MÉDAILLE D'OR ET MENTION HONORABLE, 1875
MÉDAILLE D'ARGENT ET PRIX DESPORTES, 1876



PARIS
TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT
19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1880

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

Administrateurs :

MM. CHATIN, Directeur.
BOURGOIN, Professeur.
JUNGFLEISCH, Professeur.

Professeurs :

MM.	CHATIN	Botanique.
	A. MILNE EDWARDS	Zoologie.
	PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
	BOUIS	Toxicologie.
	BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
	RICHE	Chimie inorganique.
	LEROUX	Physique.
	JUNGFLEISCH	Chimie organique.
	BOURGOIN	Pharmacie galénique.

Chargés de cours :

MM.	PERSONNE	Chimie analytique.
	BOUCHARDAT	Hydrologie et minéralogie.
	MARCHAND	Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. BERTHELOT.

Agrégés en exercice

MM. G. BOUCHARDAT.
J. CHATIN.
BEAUREGARD.

MM. CHASTAING.
PRUNIER.
QUESNEVILLE.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MONSIEUR CHATIN

MEMBRE DE L'INSTITUT

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de profonde autant que respectueuse gratitude.

PRÉPARATIONS

Quintisulfure de potassium impur.
Lactate de zinc.
Iodure de plomb.
Acide oxalique.
Permanganate de potasse.
Baume tranquille.
Sirop de salsepareille.
Pâte de réglisse brune.
Pommade épispastique jaune.
Onguent égyptiac.

DES

POINTS D'ÉBULLITION

CHEZ LES ISOMÈRES

Vere scire, est per causas scire.

(Maxime péripatéticienne).

Einem ist Sie die hohe, die himmlische Göttin, dem andern,
Eine tüchtige Kuh, die ihn mit Butter versorgt.

SCHILLER, *La Science*,

Travaillez toujours et laissez dire : celui qui doit comprendre viendra bientôt.

HERDER.



I

« To give to the human mind a direction which it shall retain for ages is the rare prerogative of a few imperial spirits, » écrivait Macaulay dans son *Essai sur Bacon*.

Ce sera l'éternel honneur de l'École de pharmacie d'avoir compté parmi ses maîtres un de ces « *imperial spirits* » dont la gloire, suivant la belle image de Tyrtée, domine leur siècle comme une tour » et dont l'apparition périodique et brillante comme celle des comètes vient, de siècle en siècle, déterminer une étape décisive de l'esprit humain.

« Tout monte comme par échelons vers l'unité »,

fait dire Bacon à Platon et à Parménide, non en accentuant, mais en tempérant plutôt leur pensée. Il est certain que nous avons tous en nous l'instinct d'une loi suprême, dont les lois particulières ne sont, en quelque sorte, que les affluents, et qui préside, au nom d'un principe unique, d'ordre vraisemblablement mathématique, à la génération de tous les phénomènes. C'est ce que Descartes avait parfaitement exprimé lorsqu'il disait : « Je découvris qu'il doit y avoir une science générale, qui explique tout ce que l'on peut chercher touchant l'ordre et la mesure, sans aucune application à aucune matière spéciale... et qui contient tous les éléments qui ont fait appeler les autres sciences parties des mathématiques. » C'est enfin ce qu'un arrière-disciple de Descartes, Hegel, a résumé peut-être mieux encore dans cette formule d'un laconisme puissant : « Le rationnel est identique au réel. »

Introduire « l'ordre et la mesure » dans le chaos des phénomènes, lorsque l'empirisme, simple pionnier de la science, a accumulé les observations, les expériences, les faits et hésite pour les coordonner, les hiérarchiser et en extraire les lois générales, retrouver, dégager le fil d'Ariane commun qui dans leur incohérence apparente relie au « rationnel » ces éléments sporadiques, c'est ce qui ne peut être donné qu'à

A piercing wit and pregnant thought
By nature indued and by learning taught,

comme a dit Dryden en parlant d'Halifax et comme

il eût mieux fait de dire en parlant de Newton ; c'est proprement l'œuvre du génie.

Est quædam ipsius analyseos analysis in quâ profecto consistit apex scientiæ humanæ, a dit Leibniz, qui avait bien, on l'accordera, quelque voix au chapitre. Et Jean Reynaud : « La science ne se découvre qu'à « celui qui la cherche au fond même des choses, « et qui méprise cette règle ne saurait parvenir qu'à « des classifications empiriques, qui, pour être « susceptibles, peut-être, de s'ajuster de quelque « manière à la pratique n'en sont pas moins fausses « et contrefaites pour la philosophie naturelle. »

C'est de cette *analyseos analysis*, de ce « monde à part, au-dessus de la nature phénoménale » que l'auteur du *Timée* appelle « le monde des intelligibles », que sont sortis dans l'antiquité la *Métaphysique* d'Aristote, au moyen âge l'*Opus Majus* de Roger Bacon, au XVIIe siècle le *Discours de la Méthode,* les *Méditations sur la philosophie première,* et les *Principes de la Philosophie* de Descartes, les *Principes mathématiques de la philosophie naturelle* de Newton, les *Essais* de Leibniz. C'est de ce même *principium* et *fons* que vient de sortir l'*Essai de mécanique chimique* de Berthelot. Œuvres admirables où les générations ultérieures trouvent ensuite l'état intellectuel d'une époque à la fois réfléchi et concentré comme dans un miroir concave, en même temps qu'un foyer de forces nouvelles.

C'était une pensée commune à Descartes, à Newton, à Leibniz et, aussi, en somme, à Aristote, puisqu'il plaçait l'ensemble des phénomènes sous la dépendance des lois du mouvement, que « tout se

fait mécaniquement dans la nature ». C'est cette conception, ou demeurée abstraite, ou appliquée seulement à de vastes systèmes cosmologiques, et notamment aux évolutions sidérales, que l'ancien professeur de l'École de pharmacie vient de faire passer à l'état concret, et de montrer continuellement en action, non seulement dans les manifestations, pour ainsi dire théâtrales de la nature, mais jusque dans ce qu'on pourrait appeler la menue monnaie quotidienne des phénomènes du laboratoire et de la vie.

Après avoir, par des synthèses immortelles, scellé définitivement le mariage du monde minéral au monde organique entrevu, sinon expressément formulé par Leibniz dans sa loi de continuité, M. Berthelot nous démontre aujourd'hui, par voie à la fois apodictique et expérimentale, que tous les phénomènes chimiques, y compris ce mariage lui-même, loin d'avoir, comme on l'avait cru jusqu'ici, un caractère propre répondant aux passions individuelles des affinités, ne sont, comme l'ensemble des phénomènes physiques, qu'une manifestation de la loi leibnizienne de conservation de l'énergie et de cette loi du travail maximum par laquelle M. Berthelot complète la « révélation » de son prédécesseur, et peuvent dès lors être exprimés, comme eux, en fonction facultative de calories, d'atmosphères, de kilogrammètres, bref des diverses modalités de la force vive. Et cela, en chimie biologique comme ailleurs : ce qui nous achemine vers ce déterminisme physiologique dont la conception a été l'honneur comme le legs scientifique de Claude

Bernard. Bref, la conclusion du plus illustre chimiste de notre temps, c'est qu'il n'y a plus de chimie. Jamais, depuis Socrate, pareil exemple de bonne foi scientifique n'a-t-il été donné au monde?

M. Berthelot a tenu à associer publiquement à l'honneur de ses conceptions M. Sainte-Claire Deville et la pléiade d'hommes supérieurs qui gravitent autour de lui dans l'orbite élevé de l'École normale. Il nous est bien doux de recueillir d'une bouche aussi autorisée cet hommage envers le grand homme qui fut notre bienfaiteur comme celui de tant d'autres, et qui, s'il n'eût su marquer sa place dans son siècle par les travaux les plus mémorables, aurait pu y commander l'admiration par l'exubérante et militante générosité de son cœur. La postérité enregistrera, comme les contemporains, la déclaration de M. Berthelot et associera à son nom celui du législateur des dissociations, comme elle a déjà associé les noms de Newton et de Huygens. Loin de se diminuer par de tels témoignages le génie ne fait qu'ajouter à sa gloire un reflet de grandeur morale. L'$\frac{\infty}{2}$, c'est encore, d'ailleurs, un assez beau lot.

II

D'après M. Berthelot, d'après M. Sainte-Claire Deville, d'après M. Thomsen, la chaleur dégagée dans les réactions est la mesure des affinités mu-

tuelles des corps et celle de l'énergie dépensée dans la mise en jeu de ces affinités. Mais les quantités ainsi mesurées ne sont que des différences $= \delta$, si l'on veut. Si, utilisant l'équation posée dans le grandiose monument qu'à l'exemple de Berzélius, M. Schützenberger élève en ce moment à la chimie générale, nous appelons e et e' les énergies respectives des composants, E leur somme, et E' la perte d'énergie déterminée par la réaction sous forme de chaleur, *ou sous tout autre mode* CONNU *ou* INCONNU, nous aurons :

$$e + e' = E$$

et pour l'énergie définitive du corps déphlogistiqué E'' :

$$E'' = E - \delta.$$

Mais, nous le répétons, la thermochimie ne nous aura donné ici qu'une différence δ, sans nous rien apprendre sur l'énergie originaire de chaque élément respectif. En d'autres termes, tout ce qu'elle nous aura permis d'affirmer, c'est que, dans de nouvelles combinaisons, E'', s'il n'a pas épuisé ses affinités, n'apportera plus qu'une énergie $(e + e') - \delta$; mais quant à e, à e' et à la valeur réelle d'E'' lui-même, nous ne savons rien. Or c'est une notion qui nous est absolument indispensable, non seulement pour la conception même de substance en dehors de laquelle il n'y a point de science, mais, dans un domaine plus restreint, pour l'explication d'une catégorie de phénomènes que les progrès de la chimie

organique tendent à rendre innombrables : nous voulons parler des isoméries.

Leibniz faisait consister dans la notion de force active ou d'effort la seule caractéristique de la substance : « L'énergie, la force vive, se manifeste par l'exemple du poids suspendu, qui tire ou tend la corde, mais, quoiqu'on puisse expliquer mécaniquement la gravité ou la force du ressort, cependant la *dernière raison* du mouvement de la matière n'est autre que cette force imprimée dès l'origine à tous les êtres et *limitée dans chacun* par l'*opposition ou la direction donnée à tous les autres*. Je dis que cette force agissante (*virtutem agentem*) est inhérente à toute substance qui ne peut être ainsi un seul instant sans agir. Là est l'erreur capitale de ceux qui ont placé toute l'essence de la matière dans l'étendue et l'impénétrabilité, s'imaginant que les corps pouvaient être dans un repos absolu. Nous montrerons qu'aucune substance ne peut recevoir d'une autre substance la force même d'agir, et que son effort seul, ou les forces préexistantes en elle, ne peut trouver au dehors que des *limites* qui *l'arrêtent* ou la *déterminent*. »

Toute la théorie métaphysique et dynamique de Leibniz est contenue dans ce passage. Les cartésiens disaient : « Toute substance est complètement et essentiellement passive. » Sans nier le principe d'inertie proclamé par Descartes, puisqu'il dit : « La monade est principe d'action et de passion », Leibniz ajoute à cette notion celle de substance active, et déclare que tout être, tout élément a en lui-même le principe de tous ses changements. « Toute substance

est force *en soi*, et toute force, ou être simple, est substance. » Peut-on mesurer cette force que chaque corps simple ou composé a *en soi*, *qui le détermine*, et qu'il ne fait dans ses combinaisons que neutraliser par la concurrence de forces harmoniquement antagonistes? Nous le croyons ; mais, quoi qu'il en soit, tant que cette mesure n'aura point été déterminée, la notion adéquate de la statique et de la dynamique chimiques fera défaut.

Mais une question se présente tout d'abord. La matière telle qu'elle tombe sous nos sens est-elle composée d'éléments génialement individualisés, ou de multiples différents d'une substance unique à divers degrés de condensation?

La seconde hypothèse est bien séduisante : aussi a-t-elle constamment tenté les efforts des savants les plus illustres.

Il existe certainement un rapport entre les propriétés des corps encore dits corps simples et leurs volumes de combinaison (volumes atomiques), et c'est ainsi que M. Dumas, inventeur de ces rapports, a pu calculer d'avance la densité de l'oxygène liquide, telle qu'elle a été, depuis, expérimentalement déterminée par M. Pictet.

« Mendelejeff, dit M. Schützenburger, a montré que les propriétés des corps simples sont fonctions des poids atomiques, et se reproduisent régulièrement et périodiquement après un certain accroissement de ce poids. » Dans le tableau très curieux dressé par M. Mendelejeff, le gallium est venu occuper une place vacante, le n° 68 correspondant à son poids atomique; comme en 1801, la découverte de

Cérès par Piazzi avait comblé la place 28 laissée entre Mars et Jupiter par la loi de Bode. Ajoutons que ce gallium lui-même avait dû sa découverte, non au pur hasard, comme le thallium, l'indium, etc., mais à des prévisions tirées de considérations théoriques sur les raies spectrales, considérations qui se rattachent, elles aussi, à la loi de continuité.

Malheureusement, pas plus que la loi de Bode, la loi de Mendelejeff n'est d'une exactitude rigoureuse. Elle tendrait, par exemple, à placer dans une même catégorie, d'une part les métaux alcalins (K, Na, Li, Pb, Cés) et de l'autre, le cuivre, l'argent et l'or. L'iode appartiendrait à la série de l'oxygène et du soufre, au lieu de celle du chlore et du brome, et le tellure quitterait le voisinage de l'oxygène et du soufre, pour se rapprocher des halogènes. Les conclusions qu'on pourrait tirer de ces rapprochements, quant à l'unité de substance, seraient donc tout au moins prématurées.

Dans le beau livre que nous citions tout à l'heure, M. Berthelot, avec cette clarté qu'il sait apporter dans les matières les plus abstraites et que Vauvenargues a si bien qualifiée « le vernis des maîtres », établit que parmi les éléments actuellement isolés et susceptibles de se prêter à nos modes, soit volumétriques, soit pondéranx, soit dynamiques de mesure, il n'en est point qui puisse être considéré comme un sous-multiple des autres, apte à les produire par polymérisation. *Actuellement* (c'est une réserve que nous ne nous lasserons point de poser), les corps simples ont une individualité au point de vue des chaleurs spécifiques, au point de vue électrolytique, au

point de vue des poids atomiques de combinaison, au point de vue de l'analyse spectrale ; nous sommes donc obligés d'accepter leur individualité ontologique, et de tabler sur elle dans nos déterminations numériques.

III

Cela posé, nous aurons à rechercher quelles sont les énergies *immanentes* respectives de ces éléments différents, comment et *dans quelle mesure* ces énergies se modifient dans les combinaisons.

Où trouverons-nous la mesure de ces énergies respectives ? Sera-ce dans les chaleurs spécifiques ?

On pourrait être, et, avant tout examen, nous avons été nous-même, confessons-le, tenté de le penser. Il nous semblait qu'après la perte d'énergie résultant de la combinaison, le composé déphlogistiqué devant être devenu plus paresseux, plus rétif à partager, ou seulement à « conduire » les manifestations de force vive développées autour de lui, qu'il ne pouvait plus, par exemple, reproduire que moyennant un surcroît d'emprunt aux énergies extrinsèques, les mêmes manifestations thermiques ; qu'en d'autres termes, sa chaleur spécifique devait augmenter, et cela, dans des proportions d'autant plus considérables, que la réaction aurait dégagé plus de chaleur.

Nous devons reconnaître que si, dans quelques

cas très rares, cette prévision se trouve justifiée, elle est, dans la presque unanimité des cas, démentie par l'expérience.

D'après les tableaux LVIII, LIX, etc., de M. Berthelot, les seuls cas où la chaleur spécifique des composés soit sensiblement supérieure aux sommes des chaleurs spécifiques des composants sont les suivants :

	Chaleur trouvée.	Chaleur calculée.
$BaCl\,2HO$	20.8	18.4
$CaCl\,6HO$	37.8	37.1
$BiSn^4$	20.1	19.7
$BiSn^4Sb$	26.2	25.8
$BiSn^6\,Sb\,Zn^4$	39.5	38.2
KI	13.5	13.3
KBr	13.3	13.2
$NaBr$	14.1	13.5
AgI	14.4	12.9
$AgBr$	13.8	12.8
AgS	9.3	8.9
Cu^2I	13.0	12.9
Cu^2S	9.6	8.8

Peut-être n'est-il pas sans intérêt de remarquer que les sels de bismuth, de cuivre et d'argent, d'argent surtout, paraissent constituer, en ce sens, une exception qui, vis-à-vis de divers éléments, demeure conforme à elle-même.

Dans tous les autres cas, la chaleur spécifique du composé est ou inférieure, ou, tout au plus, égale aux sommes de chaleurs élémentaires.

Notre tableau ne comprend, on le voit, que des composés minéraux. C'est que, à part les gaz composés formés sans condensation (CO, HCl, $Az\,O^2$),

tous les corps organiques ont une chaleur spécifique inférieure à la somme des chaleurs spécifiques de leurs éléments. Mais ce n'est pas tout.

IV

Depuis la mémorable synthèse de l'acétylène, les moyens de faire passer le carbone du règne minéral dans le règne organique se sont grandement multipliés.

On peut à volonté prendre de l'acide carbonique d'origine purement minérale, provenant soit de la craie, soit du carbonate de fer météorique, soit de Vichy ou des grottes du Pausilippe ou de Royat, et faire brûler dedans du magnesium. Le carbone se séparera de l'oxygène. On peut encore traiter cet acide par l'étincelle électrique en présence du phosphore, puis soumettre l'oxyde du carbone ainsi obtenu à l'action du tube « *chaud froid* » de M. Sainte-Claire Deville. Comme dans le cas précédent, le carbone se séparera de l'oxygène et se déposera. Au procédé près, le secret de la nature végétale est donc retrouvé.

Une fois le carbone isolé, on pourra le traiter par le sulfure de carbone qui fournira du soufre. Sous l'action du chlore, le sulfure de carbone se transformera en tétrachlorure de carbone, qui, soumis à son tour au procédé de M. Melsens (amalgame de sodium), fournira du gaz des marais :

$$CCl^4 + 8H = 4HCl + CH^4.$$

Chloré, puis traité par la potasse, CH^4 donnera le premier alcool de la série grasse, l'alcool méthylique ; traité au contraire par le cyanure de potassium, CH^3Cl formera l'acétonitrile CH^3CAz, que l'emploi des alcalis, ou celui des acides étendus transformera en acide acétique.

Chauffé dans un tube avec du sodium, CH^3Cl aurait donné C^2H^6, qui, chloré à son tour, puis soumis à l'action de la potasse, aurait fourni l'alcool ordinaire.

Enfin on aurait pu passer plus directement du tétrachlorure de carbone à l'acide acétique.

Chauffé au rouge, CCl^4 se transformera de la manière suivante :

$$2\,CCl^4 = Cl^4 + C^2Cl^4.$$

C^2Cl^4 fixe, lui-même $2\,Cl$, en donnant C^2Cl^6.

Traité, dans des conditions particulières, par l'eau, C^2Cl^6 donne l'acide trichloracétique :

$$C^2Cl^6 + 2H^2O = 3HCl + C^2Cl^3O.OH,$$

qui, sous l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), formera l'acide acétique.

$$C^2Cl^3O.OH + 6\,H = C^2H^3O.OH + 3\,HCl.$$

On pourrait aussi, dès l'abord, convertir le carbone isolé en acide cyanhydrique, que les alcalis transformeraient ensuite en formiate.

$$CAzH + KHO + H^2O = CHO.OK + AzH^3$$

L'acide cyanhydrique s'obtiendrait lui-même, soit

en faisant arriver sur un mélange de ce charbon et de potasse, chauffés au rouge, un courant d'azote, puis en décomposant le cyanure produit par un acide; soit, plus directement, en traitant, selon le procédé Kuhlmann, le carbone porté au rouge par un courant de gaz ammoniac sec. Le cyanhydrate d'ammoniaque produit se décompose par son passage dans un flacon d'acide sulfurique.

Plus simplement encore que tout cela, on pourrait, comme M. Chapmann, convertir directement le carbone en formiate, en l'attaquant par le permanganate de potasse.

Après avoir obtenu d'une part le gaz des marais, de l'autre le cyanure de potassium, on arrivera, par une série de réactions exclusivement minérales, à l'alcool ordinaire.

$$CH^4 + 2\,Cl = CH^3Cl + HCl,$$

$$CH^3Cl + CAzK = CH^3CAz + KCl,$$

$$CH^3CAz + 4\,H = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + AzO^2H = 2\,Az + H^2O + C^2H^5OH.$$

Veut-on se dispenser d'aller jusqu'à la séparation du carbone? On peut arrêter la réaction à moitié chemin. Selon les indications de M. Berthelot, on chauffera au bain-marie pendant 70 à 100 heures, sur de la potasse, de l'oxyde de carbone obtenu par électrolysation de l'acide carbonique : de l'acide formique apparaîtra.

A la lumière diffuse, l'oxyde de carbone se combinera au chlore, en produisant le gaz phosgène,

$$CO < \begin{matrix} Cl \\ Cl, \end{matrix}$$

qui, en présence de l'ammoniaque, se convertira en urée.

$$CO \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + 2\,AzH^3 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ Az\,H^2 \end{matrix} \right. + 2\,HCl.$$

Enfin, soit libre, soit en combinaison avec l'ammoniaque, l'acide carbonique lui-même se convertira en acide formique en présence des métaux alcalins.

$$2\,K + 2\,CO^2 + H^2O = CHKO^2 + CO^3KH.$$

Dans tous ces cas, on le voit, nous avons pu, sans mettre en jeu autre chose que des éléments purement minéraux, constituer les composés organiques les plus variés. Le passage d'un règne à l'autre est donc parfaitement établi.

Mais la barrière, supprimée au point de vue du jeu mutuel des combinaisons, reste encore debout en ce qui concerne les chaleurs spécifiques. Chez les composés minéraux, les chaleurs spécifiques moléculaires sont sensiblement constantes.

Ainsi 36,5 d'HCl, 28 d'Az ou de CO auront la même chaleur spécifique que 2 d'hydrogène. Au contraire, chez les composés organiques, la chaleur spécifique croît avec le poids moléculaire (18 9. pour l'alcool méthylique, 27,4 pour l'alcool ordinaire, 24, 7 pour l'acide formique, 30,5 pour l'acide acétique).

Ces chaleurs ne sont point, d'ailleurs, la somme des chaleurs spécifiques des éléments. Avec une grande sagacité scientifique, un de ces jeunes hommes distingués dont l'École de pharmacie a toujours abondé, M. Quesneville, a démontré, d'une façon selon nous victorieuse, que, chaque fois que CH s'ajoute à la molécule, il se perd 1/2 chaleur atomique (0,1179), *perte qui porterait uniquement sur l'hydrogène*. Ainsi :

L'acétylène C^2H^2 n'aurait que 3 chaleurs atomiques au lieu de 4 indiquées par la loi de Wœstyn.

l'éthylène $C^2 H^4$	4 au lieu de 6
l'éthane $C^2 H^6$	5 au lieu de 8
la benzine $C^6 H^6 = 3 CH^2 + 3C$	9 au lieu de 12

De même, dans la synthèse de l'eau, il se perd 1/2 chaleur atomique : ce qui conduit M. Quesneville, par des considérations qu'il serait trop long de développer ici, à admettre l'existence du radical hydroxyle. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à l'intéressant mémoire que nous citons.

En somme, au point de vue des chaleurs spécifiques, la perte d'énergie que le carbone aura subie dans ses divers stades de combinaison, pour devenir de corps simple corps composé, puis corps plus composé et plus composé encore, n'aura laissé dans sa constitution aucune trace. Ce n'est donc point dans cette notion que nous aurons à chercher l'état dynamique des espèces chimiques avant et après combinaison.

Les chaleurs spécifiques ne représentent, après tout, qu'une propriété passive de la matière. Lorsqu'elle produit dans un thermomètre une dilatation

correspondant à un degré donné, cette matière ne joue en quelque sorte qu'un rôle de fil conducteur, et ce n'est que par les travaux qu'elle effectuera soit sur elle-même (dilatation), soit autour d'elle (soulèvement d'un poids, d'un piston, courants thermo-électriques, etc), qu'elle manifestera son activité. Si, par un procédé quelconque, nous arrivons à mesurer, d'une part, les travaux ainsi réalisés, et, de l'autre, les forces que nous aurons communiquées au corps pour provoquer ce travail, la différence entre l'énergie reçue et l'énergie dépensée déterminera l'activité propre du composé, son activité différentielle, tout au moins, par rapport à ses congénères.

L'équivalent mécanique de la chaleur pour les gaz, la dilatation, et surtout le point d'ébullition pour les liquides, nous fourniront à cet égard des données précieuses. Bouillir, c'est pour un liquide, quel qu'il soit, faire équilibre à la pression atmosphérique, force identique pour des observations simultanées.

Nous avons donc là un point de départ certain pour des évaluations numériques.

V

Il est impossible de parcourir, même de la façon la plus superficielle, un livre de chimie organique sans être frappé de ce fait que les isomères de même fonction chimique ont des points d'ébullition variant dans des limites souvent assez considérables (41° pour

les alcools amyliques 137 — 96 ; 63° pour les alcools octyliques 175 — 112°).

Les atomistes attribuent ces différences au mode de groupement des atomes.

En ce qui concerne, par exemple, la classe des alcools, les alcools secondaires, ainsi nommés parce qu'ils ont, selon les vues atomistiques, deux radicaux liés au même carbone alcoolique

$$\begin{array}{c} C^nH^{2n+1} \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ C^nH^{2n+1} \end{array}$$

ont un point d'ébullition inférieur à celui des alcools normaux

$$C^nH^{2n+1}OH,$$

et supérieur à celui des alcools tertiaires

$$\begin{array}{rl} & C^nH^{2n+1} \\ & | \\ H^{2n+1}C^n - & C - OH, \\ & | \\ & C^nH^{2n+1} \end{array}$$

dont un carbone sert de point d'attache à trois radicaux.

La coïncidence est, en effet, singulière et assurément digne de remarque ; mais, à moins qu'on ne suppose chez les atomes, comme chez les cristaux biréfringents, des directions privilégiées, comportant des élasticités et des amplitudes de vibration différentes, à moins qu'on ne suppose à l'oscillation

vibratoire une énergie plus grande dans un sens que dans un autre, de telle sorte que, suivant son orientation, l'atome serait entraîné vers le noyau et contribuerait ainsi à la cohésion ou sollicité dans le sens centrifuge de manière à servir d'auxiliaire à la dilatation, à moins, disons-nous, de partir de cette hypothèse, il nous semble difficile de saisir le lien *nécessaire* de causalité qui rattache la situation respective des atomes à la puissance dynamique des composés. Or les atomistes, que nous sachions, ne prétendent rien de pareil (1). Dès lors, même en se plaçant à

(1) Berzélius et Schweigger admettaient que tous les atomes de tous les corps ont deux pôles où s'accumulent des quantités d'électricité inégales : d'où le secret de leurs affinités mutuelles. Y aurait-il aussi une polarité dynamique ? Cela est possible, mais encore faudrait-il le dire.

Les beaux travaux de MM. Pasteur, Balbiano, Erlenmeyer, Le Bel, etc., sur les alcools amyliques actifs et inactifs sembleraient bien autoriser la pensée que la structure symétrique ou dissymétrique de la molécule et le sens de cette dissymétrie peuvent être accusés par les propriétés optiques qu'elles communiquent aux composés. On sait que, des quatre alcools amyliques primaires indiqués par la théorie et dont trois ont été réalisés par synthèse, deux, le propyléthol

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH,$$

et l'isopropyléthol

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH^2OH,$$

peuvent être considérés comme ayant leur molécule symétrique par rapport à un carbone axile. Tous les deux sont inactifs.

L'éthylméthyléthol, au contraire,

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2OH,$$

dont la molécule est dissymétrique par rapport au carbone central est lévogyre. Traité par le sodium, il devient inactif, mais inac-

leur point de vue, la véritable mesure du phénomène demeure à trouver.

La matière, nous l'avons vu, est active ; elle est de plus, ou tout au moins, elle apparaît jusqu'à présent comme composée d'éléments différents, doués d'énergies différentes, dont la dose détermine leurs caractères spécifiques. Le conflit de ces énergies individuelles et leur dispersion sous forme de chaleur constituent la combinaison.

L'énergie chimique, qui n'est évidemment qu'une forme et qu'une partie de l'énergie totale des éléments ne peut être illimitée : elle doit être comprise entre un maximum et un minimum. En se combinant, par exemple, avec le chlore, l'hydrogène dégagera 39 Cal. 3, avec l'oxygène 34,5, avec le brome

tif par compensation, en ce sens qu'il demeure pour moitié éthylméthyléthol gauche et se change pour moitié en méthyléthyléthol droit

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2OH \quad \text{et} \quad C^2OH - CH < \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$$

dont les pouvoirs rotatoires inverses se saturent mutuellement.

Vient-on à semer du *penicillium glaucum* à la surface de ce prétendu alcool inactif ? Par une faculté de sélection, tenant elle aussi sans doute à des causes thermiques (*), le mucor s'alimente exclusivement aux dépens de l'alcool lévogyre, et, libérant ainsi l'alcool de sa copulation, permet à son pouvoir dextrogyre de se révéler au polarimètre.

Le déplacement du plan de polarisation n'appartient, on le sait, qu'aux cristaux hémiédriques. L'alcool inactif serait donc l'analogue, au point de vue rotatoire, de l'acide racémique, formé pour égale partie d'acides tartriques droit et gauche. Il faut avouer que la belle conception de Laurent, assimilant les composés organiques à des cristaux, dont les éléments peuvent être substitués par d'autres éléments isomorphes, sans que la structure de l'édifice moléculaire

(*) C'est par la même raison, sans doute, que dans la fermentation du sucre, l'action du *saccharomyces cerevisiæ* ne se porte sur le lévulose qu'après épuisement complet du glucose.

29,5, avec l'iode, — 0,6; l'oxygène avec le potassium, 82 Cal. 3; 77,6 avec le sodium; 83,3 avec le lithium; 25,5 avec le plomb, 3,5 avec l'argent. Rien ne dit que ces quantités soient de part et d'autre les limites ultimes des énergies chimiques afférentes aux éléments en question : il nous suffira que cette idée de limite, l'étendît-on d'ailleurs autant qu'on le voudra, s'impose nécessairement à l'esprit.

Dans les combinaisons minérales, à part quelques cas d'allotropie, si rares qu'ils peuvent être considérés comme négligeables, le conflit des mêmes éléments déterminera toujours les mêmes manifestations d'énergie.

Par exemple, différentes entre elles, les diverses

en soit altérée, emprunte à ce fait une singulière vraisemblance.

Des deux alcools primaires inactifs, le propyléthol bout à 137°, l'isopropyléthol à 132°, l'actif, ou éthylméthyléthol, à 127°. Le pouvoir rotatoire coïncide donc, lui aussi, avec un accroissement de la force vive, mais lui, non plus, ne l'explique point.

N. B. L'alcool sur lequel M. Le Bel a agi est de l'alcool amylique *de fermentation*, c'est-à-dire un produit d'origine végétale, dont il est parvenu à modifier les propriétés optiques. Longtemps avant, notre sympathique maître, M. Jungfleisch, « ce jeune mais déjà éminent chimiste, » comme disait M. Würtz en 1874, dans son cours de la Sorbonne, avait fait mieux encore. Il avait créé de toutes pièces de l'acide tartrique *actif*, démontrant ainsi par l'expérience que, contrairement à l'idée accréditée jusqu'alors, le pouvoir rotatoire n'était ni le produit, ni l'apanage exclusif des forces vitales. Rappelons aussi, puisque l'occasion nous en est offerte, les intéressantes recherches de ce digne successeur de M. Berthelot, sur les anilines et les benzines chlorées, avec les résultats desquelles la théorie de Kékulé a tant de peine à s'accommoder, son système pour la production continue de l'acétylène, enfin la part que, d'après les déclarations de l'Essai de mécanique chimique, il a prise aux travaux qui ont fourni la matière de ce beau livre. On voit qu'en dépit de son petit nombre, l'École thermochimique, sans abdiquer sa supériorité dans le domaine de la théorie, ne se laisse point, non plus, distancer dans la pratique.

réactions d'un même corps demeureront toujours semblables à elles-mêmes. Il importera peu qu'on les réalise directement, ou par étapes successives; que, par exemple, on combine tout d'abord l'hydrogène au chlore avec une dépense de 39 Cal. 3, ou qu'on commence par le combiner au brome, avec dégagement de 29 Cal. 5, puis qu'on mette l'acide bromhydrique en présence du chlore et que, suivant la loi du travail maximum, l'hydrogène quitte le brome pour aller au chlore et dégager les 9 Cal. 8 qui représentent la différence d'énergie entre les deux réactions :

$$H + Br = HBr, \quad \text{et } HBr + Cl = HCl + Br.$$

Mais, dans le règne organique, où la complication est beaucoup plus grande, la constitution des mêmes composés, ou du moins des composés de même formule brute et de même fonction chimique, correspondra-t-elle toujours à la même dépense d'énergie, ou les éléments intégrants de la molécule totale n'en auront-ils pas conservé, suivant le cas, une quantité plus ou moins grande qui non seulement leur permettra de reprendre à moins de frais leur existence individuelle, mais qui se traduira dans les divers isomères par la différence des propriétés physiques, et notamment des points d'ébullition?

Telle est la question que nous demandons la permission de traiter ici.

VI

Toutefois, avant d'aller plus loin, nous devons aux maîtres excellents qui nous font l'honneur de nous écouter, d'expliquer pourquoi, à la notation usitée dans cette école, nous avons substitué l'algorithme atomique.

Des deux modes qui se rattachent à l'idée d'étendue, à savoir le mouvement et la figure, la grande école platonicienne, qui a pour drapeau l'unité des phénomènes et qui va de Parménide à Berthelot, en passant par Descartes, par Lavoisier, par Berzélius même, pour qui la chimie n'était guère qu'un chapitre de l'électricité, cette école s'est principalement occupée du premier. La théorie dite atomique et qui comprend :

La théorie des radicaux de Berzélius,
La théorie des substitutions de M. Dumas,
La théorie des noyaux de Laurent,
La théorie des types de Gehrardt,
La théorie des valences d'Odling,

a eu pour pivot le second. La conception lumineuse et vraiment scientifique de Laurent, à laquelle nous faisions allusion tout à l'heure, et dont les schémas actuels de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène, des phtaléines, etc., ne sont que le développement, la domine encore tout entière. Comme son fameux prisme à 16 pans, elle a été elle-même le

noyau puissant autour duquel sont venues se grouper les combinaisons les plus ingénieuses de ses innombrables continuateurs.

Si la thermochimie procède de Descartes, la théorie atomique procède plus particulièrement de Bacon. Laissant à la première l'intuition mathématique, elle n'a voulu d'autre arme que l'induction; remontant du phénomène à l'esprit, *ab experimentis ad axiomata,* et ne redescendant de l'esprit au phénomène que par voie réflexe. On croirait vraiment, en repassant son histoire depuis Laurent, relire le chapitre du *Novum Organum* sur l'*experientia litterata*, ou celui de la *Venatio Panis* dans le *De Augmentis scientiarum :*

« L'échelle des propositions va des axiomes infimes aux axiomes suprêmes. Les premiers diffèrent peu de l'expérience nue, les seconds sont des notions abstraites et générales sans solidité. Entre ces deux extrêmes sont ces axiomes moyens, ces vérités solides et vivantes d'où dépendent toutes les choses humaines et la fortune même de l'humanité. Ce ne sont pas des plumes, mais des plombs qu'il faut attacher à l'esprit humain. »

Ces lignes pourraient, nous le répétons, servir d'épigraphe à l'histoire de l'école atomique. Plus opérative », selon l'expression du philosophe anglais, que « spéculative », plus curieuse de procédés que de lois, plus éprise de probable que d'absolu, plus utilitaire qu'esthétique, elle s'est volontairement confinée dans un domaine relativement restreint; mais, servie par des légions de travailleurs, elle n'en a pas laissé un acre inexploré, et elle l'a prompte-

ment peuplé de merveilles (1). A « l'immense subtilité des choses », comme disait Leibniz, opposant dans ses inductions une subtilité d'esprit non moins grande, elle a, dans bien des cas, relativement à la production et à la structure des composés organiques, sinon retrouvé les modes opératoires de la vie végétale et animale, au moins imaginé des procédés équivalents. Bien plus, à côté de la nature, telle qu'elle l'avait trouvée, elle en a créé une seconde, non moins riche, non moins ingénieuse surtout que la première, et par laquelle, du reste, ainsi que par une sorte de chemin de dérivation, on peut à volonté revenir à celle-ci.

Telle la synthèse de la choline et de la névrine par M. Wurtz, à l'aide de la chlorhydrine du glycol et de la triméthylamine, deux sortes de composés sortis l'un et l'autre de son fécond et puissant cerveau et que, par une singulière fortune, il lui était réservé de conjoindre après les avoir conçus.

$$C^2H^4 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} + Az(CH^3)^3 = \left. \begin{matrix} (CH^3)^3 \\ C^2H^4OH \end{matrix} \right\} AzCl,$$

chlorhydrate de choline.

Par l'acide iodhydrique, la choline devient iodhydrate de triméthyliodéthylammonium :

$$\begin{matrix} CH^2I \\ | \\ CH \\ (CH^3)^3 \end{matrix} \geqslant Az - I$$

(1) On a très bien caractérisé, selon nous, la tendance différentielle des deux écoles, quand on a appelé l'une *lucifera* et l'autre *fructifera*.

qui, par l'oxyde d'argent, donne l'hydrate de triméthylvinylammonium, ou névrine.

$$+ AgO = AgI + HI + \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH \\ (CH^3)^3 \end{matrix} \gg Az - OH.$$

C'est par des procédés analogues qu'un des plus brillants lieutenants de ce grand maître, M. Ed. Grimaux, synthétisait récemment les divers dérivés de l'acide urique (allantoïne, alloxane, acide parabanique ou oxalylurée, etc.), et plus récemment encore, l'acide citrique. Qu'il nous soit permis d'exposer brièvement cette dernière synthèse, parce que nul exemple ne saurait, selon nous, donner une idée plus fidèle de l'esprit et du caractère général de la méthode, comme du degré de sagacité et d'ingéniosité auquel elle peut conduire les esprits exercés à son maniement.

Les atomistes considèrent les aldélydes en général, y compris les acétones, comme les anhydrides de glycols instables ayant leurs deux alcoolicités attachées au même charbon. Ces composés n'ont, il est vrai, jamais été isolés; mais leurs éthers existent et ont une grande tendance à se former.

Ainsi l'aldélyde ordinaire s'unit à l'acide cyanhydrique en formant une véritable cyanhydrine,

$$CH^3CH \begin{matrix} - OH \\ \diagdown CAz \end{matrix}$$

qui, traitée par l'acide chlorhydrique, donnerait l'acide lactique

$$CH^3CHOH - CO.OH,$$

acide-alcool secondaire. De même, l'acétone donnera

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CAz \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

La formule de l'acide citrique est

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO.OH \\ | \\ COH - CO.OH \\ | \\ CH^2 - CO.OH. \text{ (G. Salet.)} \end{array}$$

Cela posé, et comme c'est un procédé courant en chimie atomique que de changer CAz en CO. OH, M. Grimaux s'est dit que s'il pouvait obtenir la dichloracétone symétrique

$$CH^2Cl - CO - CH^2Cl,$$

le problème serait à moitié résolu. Malheureusement, quand on chlore l'acétone, on obtient, soit qu'on agisse par les procédés ordinaires

$$CH.Cl^2 - CO - CH^3,$$

soit qu'on agisse par PCl^5,

$$CH^3 - CCl^2 - CH^3$$

et peu ou point de la variété symétrique. M. Grimaux s'est adressé à un corps dont la formule atomique révèle de grandes affinités avec l'acétone, à savoir la glycérine

$$CH^2OH - CH.OH - CH^2OH.$$

Par chloruration, ce corps lui a donné

$$CH^2Cl — CH.OH — CH^2Cl.$$

Par oxydation, il a enlevé les deux H de l'alcool secondaire : il lui est resté :

$$CH^2Cl — CO — CH^2Cl,$$

ou la dichloracétone symétrique qu'il cherchait.

Cela fait, il a soumis le produit arrivé à ce terme à l'action de l'acide cyanhydrique : il s'est fait

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CAz \end{array} \\ | \\ CH^2Cl, \end{array}$$

qui, traité par le cyanure de potassium, a donné

$$\begin{array}{l} CH^2CAz \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CAz \end{array} \\ | \\ CH^2 — CAz. \end{array}$$

Enfin l'HCl a transformé tous les CAz en AzH^3 et CO.OH,

d'où

$$\begin{array}{l} CH^2CO.\ OH \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CO.\ OH \end{array} \\ | \\ CH^2CO.\ OH. \end{array}$$

Nous avons vu de nos yeux, à l'École de médecine, l'acide citrique échappé aux innombrables *aleæ* d'un si long voyage. Il répondait parfaitement à toutes les réactions que notre vénéré maître, M. Personne, nous indiquait aux travaux pratiques. Nous

avouons n'avoir pu nous défendre d'une admiration profonde dont nous ne sommes point encore guéri.

Non moins surprenante peut-être est la formation du mésitylène par déshydratation de cette même acétone au moyen de l'acide sulfurique. Il reste CH^3CCH. Ce fragment moléculaire, ne pouvant subsister à l'état isolé, se soude trois fois à lui-même pour produire le composé aromatique, réalisant ainsi, comme l'a fait par une autre voie (Quercite) notre excellent ami M. Prunier, le passage de la série grasse à la série phénylique.

Quoi qu'on puisse penser de tout cela, il est incontestable qu'une méthode aussi clairvoyante dans ses inductions, aussi sûre de ses procédés, aussi féconde dans ses résultats, s'impose sinon à l'admiration, au moins à l'attention publique, et que, sous peine de demeurer complètement étranger au mouvement intellectuel de notre temps, nous ne pouvons nous empêcher de tenir, dans une certaine mesure au moins, compte de ses conceptions.

De toute manière, c'est bien à elle que nous devons nous adresser si nous voulons avoir quelque idée du « schématisme de la matière », comme disait Bacon, son véritable prophète, puisque ç'a été la préoccupation et l'idée commune autour de laquelle ont rayonné les myriades de travaux des myriades d'adeptes de cette école.

Ses prétentions sont, d'ailleurs, des plus modestes. Loin de se proclamer en possession absolue et exclusive de la vérité, elle se borne à dire, comme Newton : « Les choses se passent comme si..... » Et il faut bien avouer que, la plupart du temps, elles lui

font la galanterie de se passer selon ses vues. Nous ne parlerons, du reste, ici, que des composés pour lesquels l'expérience a répondu aux vues théoriques, et dans lesquels les éléments figurés ont été réellement et sciemment juxtaposés par synthèse suivant les données de la formule.

VII

A la base de l'échelle animale sont des êtres fort singuliers. Les célenterés sont, comme leur nom l'indique, monosplanchniques, c'est-à-dire que toutes leurs fonctions organiques, nutrition, digestion, reproduction, s'accomplissent dans une seule et même cavité. Nés d'un spermatozoïde et d'un œuf, qui bientôt se transforme en larve ciliée et mène, sous cette dernière forme, une existence errante jusqu'à ce qu'elle ait trouvé pour s'y fixer un *substratum* à son gré, les uns bornent ensuite, comme les *trochosmilia*, les *lithophylla*, les *fungia*, etc., leur développement à la sécrétion d'un polypier plus ou moins compliqué (avec palis, columelle, muraille, synapticules, etc., etc.); d'autres, tels que les coraux et les antipathes, s'étendent en une tige simple ou rameuse, tantôt calcaire, tantôt siliceuse, tantôt cornée, le long de laquelle leur sarcode développe des polypiérites entièrement semblables à celui qui s'est originairement produit par voie sexuée. D'innombrables canaux, pourvus de cils vibratils, relient entre eux ces divers

« blastozoïtes », comme les appelle M. Lacaze Duthiers, de manière à faire profiter à l'assimilation commune les produits de la nutrition individuelle. Les premiers, ou « oozoïtes », sont des animaux unitaires ; les seconds, ou « zoanthodèmes », sont des êtres fédérés.

La chimie organique, que l'éminent maître de conférences de la Sorbonne, M. G. Salet, appelle si bien « *l'histoire naturelle* du carbone », a, elle aussi, ses composés unitaires et ses composés fédérés : les premiers, dans lesquels les divers radicaux carbonés qui ont pu, à un moment donné, se coaliser pour la formation de la molécule totale, se sont rivés l'un à l'autre d'une manière assez étroite pour être devenus désormais inséparables, au moins par des forces moyennes, et pour demeurer unis dans toutes les réactions du composé collectif. Ajoutons qu'à l'exemple d'une mariée abdiquant sa personnalité au seuil de sa nouvelle famille, les composés primitifs résorbent généralement, dans leur conjonction mutuelle, leurs propriétés spécifiques pour constituer, eux aussi, non seulement un composé autonome, mais une famille nouvelle douée d'habitudes, de mœurs, d'idiosyncrasies caractéristiques, et, parfois, toutes différentes de celles des éléments combinés.

Tel est, par exemple, le cas de l'acétylène transformé en benzine par polymérisation de trois molécules

$$3\ C^2H^2 = C^6H^6.$$

avec une perte d'énergie que M. Berthelot n'évalue pas à moins de 180 Calories : non seulement, en effet, le nouveau carbure ne retient à peu près rien

des propriétés familiales des composés acétyléniques (précipitation par les solutions ammoniacales de chlorure de cuivre et d'azotate d'argent), mais, doué d'une stabilité égale à celle des corps saturés, il se comportera, en toute circonstance, à moins d'être sollicité par des forces excessives, comme un corps homogène, mais il constituera le noyau pour ainsi dire indestructible autour duquel va graviter l'innombrable légion des combinaisons aromatiques, mais, quels que soient les éléments que ces combinaisons lui annexent, ce sera lui qui, dans ses diverses réactions, leur imposera ses réactions propres sans subir les leurs. C'est ainsi que les radicaux alcooliques ajoutés au noyau violanilique, mauvanilique, rosanilique, etc., pourront bien modifier la couleur primitive, mais non créer la faculté chromogène qui n'appartient qu'au noyau benzinique. L'accumulation de l'élément phénylique lui-même autour du noyau produira, d'ailleurs, les mêmes modifications.

Le bleu de Paris est, en effet, de la rosaniline triphénylée, comme le violet d'Hofmann, de la rosaniline triéthylée, et le violet de méthyle, de la rosaniline triméthylée (1). L'annexion au noyau benzique

(1) C'est en 1861 que M. Lauth, dont le nom vaillant est inséparable de l'histoire des matières colorantes dans notre pays, a préparé ce produit, par oxydation de la méthylaniline, libérant ainsi l'industrie du tribut qu'elle avait jusque-là payé aux fabricants de rosaniline. La rosaniline contient, on le sait, deux éléments crésyle, $C^7 H^7$, unis à un élément phényle, $C^6 H^5$.

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \\ C^6H^6 \end{matrix}\right\} Az^3 = C^{20}H^{19}Az^3.$$

Il paraît démontré, par un ensemble d'expériences comparatives,

communique donc aux radicaux des autres séries des propriétés qui ne leur sont point idoines, et qu'ils perdraient en s'en séparant.

Les composés fédérés sont des espèces chimiques dans lesquelles les éléments qui se sont associés pour constituer l'agrégat moléculaire, qui joue, ou non, dans les réactions modérées, le rôle de corps simple, ont conservé un reste de vie individuelle prêt à se manifester par la dislocation de la molécule collective, dès qu'une affinité un peu énergique vient solliciter leurs préférences.

Ces composés sont de deux ordres :

1° Les isomères salins, soit que l'acide soit saturé par un alcool ou par un alcaloïde, formiate d'éthyle et acétate de méthyle, propionate d'éthyle et acétate de propyle, formiate d'éthylamine et acétate de méthylamine, etc.

2° Les isomères à fonction chimique simple et identique, mais doués néanmoins de propriétés différentes, alcools et isoalcools, aldéhydes et acétones, acides et isoacides, etc., etc.

Les composés fédérés sont non seulement iso-

que le violet de M. Lauth est absolument identique à celui de triméthylrosaniline. Dans la réaction à haute température et *sous pression*, deux éléments méthyle de la méthylaniline se sont donc fondus dans le noyau benzique pour constituer des toluylène, abdiquant ainsi leur caractère d'individualité, comme l'acétylène dans la benzine.

M. Würtz (Rapport sur l'exposition de Vienne) explique ainsi cette migration :

$$2\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2O = \left\{\begin{matrix} C^7H^6 \\ C^7H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2H^2O.$$

mères entre eux, mais ils peuvent être également isomères avec les composés unitaires (acide butyrique et éther acétique, etc.)

Dans les isomères salins, la fédération est pour ainsi dire avouée. Ce sont des combinaisons définies ayant des réactions et des caractères parfaitement tranchés et parfaitement identiques, rappelant les combinaisons minérales. La potasse scindera les deux éléments combinés en demeurant unie à l'acide et en mettant la base (alcool ou alcoloïde) en liberté, comme elle aurait pu le faire avec un chlorhydrate d'ammoniaque, un sulfate de cuivre, etc., et sans qu'il subsiste dans l'élément libéré, qui pourra recommencer indéfiniment le même cycle de réactions, aucune trace de cette union passagère.

Chez *les isomères à fonction simple et neutre* (alcools, carbures, etc., etc.,) la fédération est latente, en ce sens qu'aucun phénomène organoleptique ou chimique, comme par exemple l'odeur chez les éthers et chez les sels d'alcoloïdes et la réaction des chloroplatinates, du tannin, des iodures doubles, etc., chez ces derniers, ne la révèle au premier abord. L'action des oxydants est plus probante. Au lieu de former, comme avec les composés unitaires, un acide comprenant l'ensemble de la molécule, elle les scinde en articles divers, qui s'oxydent chacun pour leur compte. Elle suffirait, à vrai dire, pour établir la diagnose des éléments fédérés, si le nombre des articles oxydés correspondait toujours exactement à celui de ces éléments, mais il n'en est rien; il arrive parfois que plusieurs de ces radicaux élémentaires se cotisent pour s'oxyder en commun, ce qui, à dé-

faut d'autre moyen de contrôle, serait de nature à engendrer la confusion.

Par exemple, l'alcool butylique secondaire est de l'éthyléthol

$$CH^3CH^2 - CH < \begin{matrix} OH \\ CH^3 \end{matrix} :$$

on n'en peut douter, puisqu'on le produit à volonté en chauffant à 140° l'éther chloréthylique

$$C^2H^3Cl < \begin{matrix} C^2H^5 \\ OC^2H^5, \end{matrix}$$

ou en mettant en présence de l'aldéhyde et du zincéthyle; toutes réactions dans lesquelles n'interviennent que des éléments éthyle. L'oxydation produit deux molécules d'acide acétique, ainsi que la théorie doit le faire prévoir. Mais, avec l'alcool pseudobutylique ou triméthylcarbinol, au lieu d'acides carbonique et formique qui devraient être les produits normaux de l'oxydation, on obtient de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide isobutyrique. Plusieurs radicaux formant la molécule collective se sont donc cotisés 2 à 2, et 4 à 4, pour constituer ces derniers acides.

Par une de ces intuitions comme celle qui révélait à Ampère les courants magnétiques, à M. Sainte-Claire Deville la loi des dissociations, et qui n'appartiennent qu'au génie, M. Berthelot a deviné plutôt que découvert ce fait : que « les charbons ne sont pas comparables à l'état normal d'un corps véritable, mais assimilables à des carbures extrêmement condensés, et à équivalent extrêmement élevé », qu'ils

sont, en un mot, « le terme extrême des combinaisons moléculaires ».

De même que dans la formation de l'acétylène par le formène

$$2\,CH^4 = C^2H^2 + H^6,$$

2 atomes de carbone s'unissent en une molécule, avec élimination de 6 atomes d'hydrogène, des carbures primitivement très hydrogénés finiraient, en se soudant multiplement, avec élimination concomitante d'hydrogène, par devenir des carbures de carbone; au lieu de

$$C^{2n}H^{2m} + C^{2n'}H^{2m'},$$

on aurait, comme résultat final :

$$C^{2n}(C^{2n'}) + H^{(2m + 2m')}.$$

L'élimination d'hydrogène correspond évidemment à une absorption de chaleur équivalente à celle que l'hydrogène avait développée en se combinant. Mais la condensation du carbone, avec perte partielle d'hydrogène, en dégage notablement davantage.

Alors, par exemple, que la production du méthane à partir des éléments dégage 22 Calories, ce qui représente 5 Cal. 5, par équivalent d'hydrogène uni au carbone, la formation de l'éthane par polymérisation du méthyle

$$2\,CH^3 = C^2H^6,$$

dans l'électrolyse des acétates, dégage 32 Calories.

D'où il suit que la production de l'éthane, à l'aide

de 2 molécules de méthane, correspondra à un dégagement de

$$2 \times 22 - 2 \times 5{,}5 + 32 = 44 - 11 + 32 = 65 \text{ Cal.},$$

dont la moitié $= 32{,}5$. Au 2[e] degré de condensation, le carbone ($C = 12$) saturé aura donc perdu $\frac{32.5}{22}$ de force vive de plus qu'au 1[er] degré. Cette différence devra se retrouver dans toutes les combinaisons homologues du méthyle et de l'éthyle.

Comparons, par exemple, les énergies relatives de l'alcool ordinaire et de l'esprit de bois.

L'ébullition, nous l'avons dit, n'est autre chose que l'équilibre fait par la force d'expansion d'un liquide devenu gazeux à la pression de 10,333 kil. par mètre carré qui pèse sur lui. Cette pression étant constante, tous les liquides qui arrivent à la vaincre développent des forces égales, soit à l'aide de leurs propres ressources, soit par voie d'emprunt *aux corps voisins*. La différence dans ce supplément de forces qu'ils sont obligés de puiser en dehors d'eux-mêmes, fournira, nécessairement, la mesure de leurs énergies propres, de leurs énergies géniales.

La quantité de chaleur Q, *empruntée* par un liquide en ébullition aux corps environnants, est représentée, pour l'équivalent par le poids moléculaire multiplié par la chaleur spécifique c et par la température d'ébullition t, plus le produit du même poids par la chaleur latente de vaporisation du liquide l :

$$Q = mtc + ml$$

appelons QM et $m' t'$, etc., ces quantités pour le méthyle ;

QE et $m'' t''$, etc., ces quantités pour l'éthyle.

La chaleur spécifique de l'alcool n'est pas constante. Les nombres qui la représentent forment, non pas une progression, mais une série de progressions dont les raisons successives sont de 20 en 20 degrés, de 0 à 80, et, à partir du nombre 25.2, de 0.11, 0.12, 0.135, 0.145, de telle sorte qu'elles constituent elles-mêmes une progression secondaire, dont la raison est 0,0116.

Calculée pour le point d'ébullition, 78,4, la chaleur spécifique est de 35,16.

Nous avons donc pour l'alcool :

$$QE = 46 \times 35{,}16 \times 78{,}4 + 9{,}8 = 126{,}811 \text{ Cal.}$$

Pour l'esprit de bois, les chaleurs spécifiques n'ont été mesurées qu'entre 5 et 20°, et entre 23 et 43,

Savoir de 5 à 20, 18.9
de 23 à 43, 20.6, $r = 0{,}085$.

On est réduit aux conjectures pour savoir ce que devient la chaleur spécifique au point d'ébullition (66°), mais il ne paraît pas téméraire de penser que, dans cet intervalle de 23°, la raison de la progression peut bien s'élever de 0,085 à 0,1.

Dans ces conditions, on aurait :

$$QM = 32 \times 23{,}9 \times 66 + 8{,}45 = 48.373{,}25 \text{ Cal.}$$

$$\frac{126.811}{48.373} = \frac{31.5}{12}$$

Tel est le rapport des quantités de chaleur que

l'élément éthyle et l'élément méthyle devront emprunter au milieu ambiant pour faire équilibre à une même force : partant, tel est le rapport inverse de leurs forces vives.

Si nous calculons ce rapport pour l'unité de poids, nous trouvons que 46 d'esprit de bois emprunteraient 69.524.4 Cal. ; le rapport devient donc :

$$\frac{126,811}{69.536} = \frac{42}{23}$$

Dans le calcul précédent, nous avions trouvé $\frac{32,5}{22}$. En chiffres ronds, ces deux rapports équivalent à $\frac{5}{3}$ et à $\frac{3}{2}$, différence assez minime, et qui tendrait uniquement à prouver que la raison 0,1 pour la progression de la chaleur spécifique de l'alcool méthylique entre 43° et 66°, est insuffisante.

En somme, au point de vue de la force vive, le méthyle serait donc du sesquiéthyle (1).

(1) Cette activité du carbone aux degrés inférieurs de « l'échelle de combustion » se trahit dans toutes ses manifestations. M. Berthelot constate, par exemple, que les acides se combinent aux alcools avec une rapidité d'autant plus grande que leur équivalent est moins élevé. D'un autre côté, l'élément méthyle apporte dans toutes ses fédérations un caractère d'originalité extrêmement accusé. Citons-en quelques exemples :

Les hydrocarbures de la série aromatique sont facilement attaqués par les oxydants, l'acide azotique faible et bouillant, le bichromate de potasse, la permanganate, l'acide sulfurique et la pyrolusite, etc., les convertissent en acides aromatiques.

L'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ se forme par l'oxydation des carbures aromatiques qui renferment une chaîne latérale. Le radical alcoolique, quel qu'il soit, qui constitue cette chaîne, se convertit en CO^2H. L'acide toluique ou ses isomères prennent naissance par oxydation des carbures qui renferment deux chaînes latérales, tels que le xylène,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3, \end{matrix}$$

On pourrait évaluer directement le travail, *emprunté* par les deux éléments respectifs en fonction de pression. Adoptons pour le rapport des 2 cha-

et le cymène,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7, \end{matrix}$$

et l'on remarque que les chaînes latérales à composition compliquée (éthyle propyle, etc.) *sont oxydées plus facilement que le méthyle*. Ainsi la propyméthylbenzine donne de l'acide toluique :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH^3 \end{matrix} = C^6H^4 < \begin{matrix} CO^2H \\ CH^3. \end{matrix}$$

Quand on distille les hydrates d'ammoniaque quaternaires, il y a séparation en ammoniaque ternaire, eau et carbure contenant H de moins.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} AzOH = H^2O + (C^2H^5)^3Az + C^2H^4.$$

Quand il y a plusieurs radicaux alcooliques, c'est toujours lo moins carboné qui se sépare.

Exception: Quand il y a du méthyle, ce ne sont plus de l'eau et du méthyle qui se séparent, mais de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque tertiaire.

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^5)^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} AzOH = (C^2H^5)^3Az + CH^3OH.$$

C'est même là le procédé de préparation de la diméthylanique pure.

En présence du rhodium précipité en poudre, l'acide formique se décompose *à la température ordinaire avec production de chaleur*; il se dégage volumes égaux d'CO^2 et d'H : le phénomène est continu

$$CH^2O^2 = CO^2 + H^2.$$

Ce même rhodium agit aussi, non sur l'homologue direct de la série éthylique (acide acétique), mais sur l'alcool, et la réaction exige la présence d'un alcali et l'intervention de la chaleur, c'est-à-dire le concours d'une énergie étrangère. Il se forme de l'acide acétique, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^2H^6O + KHO = 2\,H^2 + C^2H^3KO^2.$$

leurs spécifiques à pression constante et à volume constant la formule théorique indiquée par M. Berthelot, $1 + \frac{1}{1,2n}$, et déduisons-en la chaleur moléculaire à volume constant.

Nous aurons :

$$PM = \left(1 + \frac{48.373}{273 \times 0,3337}\right) = 531 \text{ atm. } 5 \text{ et}$$

$$PE = \left(1 + \frac{126.811}{273 \times 0,3421}\right) = 1363,35.$$

Rapportées à l'unité de poids, ces quantités deviennent :

$$PM = 948 : PE = 1363,5$$

$$\text{Soit } \frac{1363,5}{948} = \frac{3,43}{2.37} = 1,43, \text{ en chiffres ronds } \frac{3}{2}.$$

En appliquant la formule de Mayer sur l'équivalent mécanique de la chaleur dans les gaz, nous trouvons :

$$E = \frac{H\alpha}{(c - c')\, D'};$$

Pour l'éthyle,

$$E = \frac{10,333}{273 \times 0,0944 \times 159} = 232,33;$$

Pour le méthyle,

$$E = \frac{10.333}{273 \times 0,5163 \times 1,1} = 278.3;$$

Dont le rapport serait :

$$\frac{278.3}{232.3} = \frac{4}{3.3}.$$

Tel sera le rapport d'énergie des éléments une fois gazeux, car le calcul précédent ne s'appliquait qu'à l'effort respectif fait par chacun d'eux pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Ramené à l'unité de poids, le rapport devient,

$$\frac{400}{232}=\frac{4}{2.32}=1.72.$$

L'écart des énergies s'est encore accusé. On n'en saurait être étonné, quand on considère qu'à l'état liquide l'esprit de bois a une densité extrêmement voisine (0,798) de celle (0,80625) de l'alcool éthylique; c'est dire que, dans le passage à l'état liquide, l'élément méthyle a éprouvé une contraction beaucoup plus grande que l'élément éthyle, correspondant à une plus grande perte de force vive. D'où l'*énergie mécanique du liquide a dû se trouver diminuée* d'autant.

Dans les données actuelles de la science, ces calculs ne peuvent avoir rien de rigoureux : trop souvent, en effet, faute de déterminations acquises, nous nous sommes trouvé obligé d'associer dans un même problème les facteurs théoriques aux facteurs expérimentaux. Nous ne nous dissimulons point ce que cette méthode a de défectueux, mais nos conclusions n'ont elles-mêmes, quantitativement, rien de rigoureux, et nous avouons de très bon gré qu'ici la véritable question de mesure demeure à trouver. Tout ce que nous avons voulu établir, c'est qu'à mesure qu'il gravira l'échelle des condensations, le carbone ira perdant de sa force vive, jusqu'à ce qu'il devienne à peu près inerte, et, par suite, inapte à de

nouvelles étapes. Ainsi s'explique ce qui demeurerait autrement sans raison d'être, que la condensation du carbone dans la molécule ne soit point indéfinie et que le nombre des atomes n'y dépasse guère une soixantaine (1).

De là découle nécessairement cette conclusion que les composés organiques, et notamment les radicaux alcooliques, auront une force vive beaucoup plus que proportionnelle à leur pauvreté en carbone, et dont la constante reste à déterminer; et que, dans les composés à fonction simple où ils entreront en conservant une partie de leur force vive, c'est-à-dire dans les composés fédérés, ils imprimeront à la molécule collective une allure ou beaucoup plus souple, plus alerte, plus légère, ou beaucoup plus lourde et plus sédentaire, suivant que les radicaux pauvres ou riches en carbone y auront la prédominance.

Ainsi que le même nombre d'éléments de pile, distribués en batterie ou en série, produisent des effets très différents, ce ne sera nullement la même chose, par exemple, que 5 ou 6 éléments de carbone y soient répartis en 5 ou 6 éléments méthyle, ou en éléments éthyle ou propyle, toutes choses égales d'ailleurs.

Si l'on voulait graphiquer sa pensée en une image tangible, on pourrait dire que les méthyles sont des papillons qui tendront sans cesse à soulever le

(1) Encore ce chiffre n'est-il que bien rarement atteint, même dans les corps gras (triarachine $C^{63}H^{122}O^{6}$) et, peut-être aussi, dans les carbures à 98,11 °/° de carbone si consciencieusement analysés par M. Prunier dans ses études sur le traitement pyrogéné des pétroles.

zooanthodème chimique, et y réussiront dès qu'interviendra le moindre secours, tandis que les éléments propyle, butyle, amyle, etc., seront comme des boulets rivés à son pied.

En d'autres termes, et, selon la très juste expression de notre ami Portes, « le méthyle, comme le chlore aux métaux, donnera des ailes aux composés organiques ».

VIII

Sont-ce là de simples vues de l'esprit? Laissons aux faits le soin de répondre.

D'après le procédé général de synthèse de MM. Pebal Freund et Bouttlerow, si on représente les chlorures acides par la formule (R = radical alcoolique) :

$$RCOCl,$$

la mise en présence de ces corps avec les zincures alcooliques (2 parties de chlorure pour 1 de zincure) produira les acétones :

$$R\,COCl + (2\,R')Zn = RCOR' + R'ZnCl.$$

Les acétones sont donc des radicaux alcooliques, combinés au nombre de deux à l'oxyde de carbone. Si on oxyde ces composés, le radical le moins carboné demeurera uni à l'oxyde de carbone et formera

avec lui un acide commun, l'autre s'acidifiant pour son propre compte :

$$RCOr' + O^3 = RO^2 + (CO + r')\,O:$$

l'acétone ordinaire donnera des acides acétique et formique, l'éthylméthylkétone ne donnera que de l'acide acétique.

D'après ces données *expérimentales,* on semble grandement autorisé à considérer, selon la formule des atomistes, l'acétone comme du diméthylcarbonyle, et l'alcool secondaire résultant de son hydrogénation comme un composé fédéré à 2 éléments méthyle :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.OH.$$

Cet alcool, c'est l'alcool isopropylique qui, sous l'action des oxydants, se dédoublera, comme l'acétone elle-même, en acides acétique et formique.

Examinons quelle est la puissance dynamique de cet alcool par rapport à son isomère, l'alcool propylique normal.

L'alcool normal bout à 97°4, l'isoalcool à 82°, 8 seulement. Le fait n'est point particulier à l'hydrate du radical ou alcool ; il se poursuit dans toutes les combinaisons similaires où les deux radicaux isomères peuvent se trouver engagés.

POINTS D'ÉBULLITION

	Propyle.		Isopropyle.
Chlorure . . .	46,5 D = 0,916		36 D = 0,874
Iodure.	102	1,761	89 D = 1,171
Cyanure . . .	117		
Amine	49		32
Éther.	86		60

M. Berthelot constate que, dans son mélange avec 100 à 220 fois son poids d'eau, l'isoalcool dégage 0,40 Calories de plus que l'alcool normal (3,45 au lieu de 3,05).

Au degré supérieur de l'échelle de combustion, nous rencontrons quatre isomères : 1° l'alcool butylique normal, composé unitaire, $C^4H^9O^4$; 2° l'alcool isobutylique :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > CH - CH^2.OH\,;$$

3° l'alcool butylique secondaire. Nous avons vu qu'il représente la fédération de deux éléments éthyle, et se transforme par oxydation en acide acétique; 4° l'alcool butylique dit tertiaire ou triméthylcarbinol :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > C < \begin{matrix}CH^3\\OH.\end{matrix}$$

Produit par la réaction, soit de l'oxychlorure de carbone, soit du chlorure d'acétyle sur le zinc méthyle :

$$2\ Me\,COCl + 3\ (Zn\ Me^2) + 2\ (HOH)$$
$$= 2\ Me^3COH + 2\,ZnO + ZnCl^2 + 2\,CH^4,$$

il ne contient que des éléments méthyle.

On peut, du reste, passer de l'isopropyléthol au triméthylcarbinol par une réaction qui met parfaitement en lumière, selon nous, l'étroite parenté des radicaux méthyle et isopyropyle.

Traite-t-on par H I :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > CH - CH^2.OH^2?$$

Il se fait

$$\frac{CH^3}{CH^3} > CH - CH^2I.$$

La potasse alcoolique enlèvera H I, mais pas au même carbone, l'H étant pris au C qui en a le moins. Il restera donc :

$$\frac{CH^3}{CH^3} > C = CH^2.$$

Si on restitue à ce composé l'H I qu'on lui a pris, H et I ne reviendront pas à leurs places primitives.

La tendance *constante de la nature à former du méthyle* se satisfera, l'H d'H I ira à CH^2 pour en constituer un de plus et l'I, selon son *habitude constante* (1) aussi, s'unira au C le moins hydrogéné. On aura donc :

$$\frac{CH^3}{CH^3} > C < \frac{CH^3}{I},$$

(1) Cette tendance est, disons-nous, constante; c'est en l'utilisant qu'on arrive à passer des divers alcools et aussi des divers carbures les uns aux autres. Sans sortir de l'ordre butylique, citons encore un exemple très frappant de cette propension naturelle, à savoir la production de l'iodhydrate de butylène à l'aide de l'érythrite par M. de Luynes.

L'érythrite, alcool tétratomique, est

$$\underset{OH}{CH^2} - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH} - \underset{OH.}{CH^2}$$

Par HI, en solution très concentrée, il se forme

$$\underset{I}{CH^2} - \underset{I}{CH} - \underset{I}{CH} - \underset{I}{CH^2},$$

corps très instable, qui tend à se transformer en iodhydrate de butylène secondaire. Si on hydrogénise, il se formera

$$\underset{H}{CH^2} = \underset{I}{CH} = \underset{I}{CH} - \underset{H,}{CH^2}$$

qui, saponifié par la potasse, *ou même par l'eau*, à la *température ordinaire,* donnera :

$$\frac{CH}{CH^3} > C < \frac{CH^3}{OH}.$$

Examinons maintenant les forces dynamiques comparatives de l'alcool butylique unitaire et de ses trois congénères fédérés.

L'alcool unitaire bout à	116° 9	D = 0.824		
— isobutylique à	108° 4	0.8003		
L'hydrate d'amylène	96	0.85		
Le triméthylcarbinol	83	0.77		
Chlorure de butyle	77.6	D = 0,9	d'isobutyle 69°	D=0,89
Bromure	104	1,3	92	

avec un méthyle à chaque bout; si on continue, on aura

$$CH^3 - CH^2 - CHI - CH^3,$$

qui, saponifié, donnera l'éthyléthol

$$CH^3 - CH^2 - CH.OH - CH^3.$$

Veut-on, dans les carbures amyliques, avoir le triméthyléthylène? Par une réaction absolument analogue à la formation du triméthylcarbinol, on partira de l'isopropyléthylène

$$\frac{CH^3}{CH^3} > CH - CH = CH^2,$$

l'élément halogène donnera

$$\frac{CH^3}{CH^3} > CH - CHI - CH^3,$$

et la potasse alcoolique

$$\frac{CH^3}{CH^3} > C = CH - CH^3.$$

On arriverait au même but par l'isométhyléthyléthylène

$$\frac{CH^3}{CH^2CH^3} > C = CH^2 + HI = \frac{CH^3}{CH^2CH^3} > CI - CH^3,$$

$$- HI = CH - CH^3 = C < \frac{CH^3}{CH^3}.$$

L'ordre des forces dynamiques descend donc, de l'élément triméthylé à l'élément diéthylé, de là à l'élément isobutylé, enfin à l'élément unitaire butylé.

Montons un échelon. Nous voilà à l'alcool, — pardon! aux alcools amyliques. Nous avons déjà parlé des alcools primaires et nous avons vu que :

Le propyléthol	bout	à 137°
L'isopropyléthol	—	à 132
L'éthylméthyléthol	—	à 127

De même, le chlorure d'amyle bout :

	à 106,6;	celui d'isoamyle	à 102
Bromure	à 128,7	—	à 119
Iodure	à 155,4	—	à 147,

ordre absolument conforme à notre donnée.

Passons aux alcools secondaires.

La théorie en prévoit trois :

Le diéthylcarbinol

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH.OH$$

Le méthylpropylcarbinol

$$C^3H^7 - CH.OH - CH^3$$

Et le méthylisopropylcarbinol

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH.OH - CH^3$$

Tous les trois ont été réalisés par synthèse.

Le méthylpropylcarbinol, par hydrogénation du méthylbutyrile ou méthylpropylkétone (Würtz et Friedel).

$$C^3H^7 - CO - CH^3 + H^2$$

bout à 119° D = 0,824.

Le diéthylcarbinol s'obtient par la réaction du formiate d'éthyle, sur l'iodure d'éthyle, en présence du Zn et du Na (Saytzeff).

$$H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O\,Et$$

Il se fait d'abord :

$$HC \begin{cases} Et \\ Et \\ OZn\,Et \end{cases}$$

OEt est enlevé par Zn, qui devient O Zn Et.

Si on ajoute de l'eau, HOH, il se fait :

$$Zn\,O + EtH, + HC \begin{cases} Et \\ Et \\ OH \end{cases} = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH.OH$$

Bout à 116°.

Le chlorure d'isobutyrile et le zinc méthyle donnent (Wischnegradsky) l'isopropylméthylkétone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CO - CH^3 + H^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CHOH\,CH^3$$

qui, hydrogéné, fournit le méthylisopropylcarbinol Bout à 108.

Dans le premier, la force vive du méthyle est paralysée par l'inertie d'un associé de carburation élevée.

Dans le second sont associés deux radicaux de carburation moyenne.

Dans le troisième, le méthyle se fédère avec l'élément isopropyle, dont il est le générateur et qui tient encore beaucoup de lui.

Enfin il existe un alcool tertiaire dont la fédéra-

tion s'émiette en quelque sorte en molécules très-peu carbonées (deux méthyles et un éthyle); c'est le diméthyléthylcarbinol, qu'on préparera suivant la méthode générale de M. Bouttlerow.

Chlorure de propionyle et zinc méthyle,

$$Et - COCl + 2\,ZnMe^2 = Et - C \begin{cases} Me \\ Me \\ OZnMe \end{cases} + Zn < \begin{matrix} Cl \\ Me \end{matrix}$$

$$+ H^2O = Et - C \begin{cases} Me \\ Me \\ OH \end{cases} + ZnO + MeH,$$

Il bout à 96°.

Si nous poursuivions ce parallèle, nous verrions l'alcool hexylique unitaire bouillir à 158, l'éthylisopropylcarbinol à 135, le diéthylméthylcarbinol à 120, le diméthylpropylcarbinol à 115, et le diméthylisopropylcarbinol à 112.

On voit que, même malgré le voisinage de gros radicaux, le point d'ébullition tend à baisser dès que le méthyle vient à s'accumuler dans le radical fédéré.

Parmi les alcools heptyliques, le composé unitaire bout à 177, le triéthylcarbinol à 142, le *pentaméthyl* éthol à 131.

Chez les alcools octyliques, enfin, les points d'ébullition vont de 192 (composé unitaire) à 145, pour le propyldiéthylcarbinol (le méthyle ne joue dans la série qu'un rôle effacé.)

Même remarque pour les carbures chez les amylènes.

Le propyléthylène	$\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \parallel \\ CH{-}C^3H^7 \end{array}\right.$	bout à 40°
l'isométhyléthylène	$\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \parallel \\ CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ C^2H^5 \end{array} \end{array}\right.$	bout à 32
l'isopropyléthylène	$\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \parallel \\ CH - CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \end{array}\right.$	bout à 21

Mais c'est surtout chez les chlorures, bromures, etc., de ces composés que la différence s'accuse, et qu'apparaît nettement le rôle remuant du méthyle. Est-il engagé dans la combinaison haloïde, le composé devient inerte; le méthyle demeure-t-il libre, le composé retrouve ses ailes.

POINTS D'ÉBULLITION

				D.=
Bichlorure d'éthylène	$\left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ \vert \\ CH^2Cl \end{array}\right\}$	bout à	85°	1.271
— d'éthylidène	$\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CHCl^2 \end{array}\right\}$	—	57	1.193
Chlorure d'éthylène bichloré. .	$\left\{\begin{array}{l} CHCl^2 \\ \vert \\ CH^2Cl \end{array}\right\}$	—	115	
— d'éthylidène	$\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CCl^3 \end{array}\right\}$	—	75	
Bichlorure d'éthylène bichloré	$\left\{\begin{array}{l} CHCl^2 \\ \vert \\ CHCl^2 \end{array}\right\}$	—	147	
— d'éthylidène	$\left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ \vert \\ CCl^3 \end{array}\right\}$	—	127	

SÉRIE PROPYLIQUE

CH^2Cl – CH^2 – CH^2Cl	Chlorure de triméthylène (pas de méthyle libre).	bout à 118°
CH^3 – $CHCl$ – CH^2Cl	Chlorure de propylène (un méthyle libre)	— 96,8
CH^3 – CH^2 – $CHCl^2$	Chlorure de propylidène (un méthyle et un méthylène libres).	— 86
CH^3 – CCl^2 – CH^3	Méthylchloracétone (deux méthyles libres)	— 69,5

Le bromure de butylène bout à 165, celui d'isobutylène à 149. Dans les amylènes, le bromure d'éthylpropylène à 178, celui de triméthyléthylène à 170. Mais, dans ces séries déjà élevées, les composés comparatifs sont mal connus.

Enfin on sait que, dans la méthylbenzine ou toluène, les propriétés du composé substitué sont fort différentes, suivant que la substitution intéresse le noyau phénylique ou le méthyle annexe. Entre autres différences, le chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$ bout à 176°, le monochlorotoluol $C^6H^4Cl - CH^3$ à 156.

CONCLUSION

M. Berthelot établit que, toutes les fois qu'un composé à fédération avouée devient unitaire (changement de l'éther acétique en acide butyrique, de l'éther ordinaire en alcool butylique, éther nitreux en nitréthane, etc., etc.), il se produit un dégagement de chaleur souvent assez considérable, et « le nouveau composé devient plus dense, moins volatif, plus stable, plus difficile à dédoubler par l'action des réactifs ». Les différences que M. Berthelot signale entre les composés à fédération avouée et leurs isomères unitaires, n'existent pas moins entre les divers isomères à fédération latente. De plus, ces différences suivent une marche parfaitement déterminée et correspondant, selon le témoignage de la synthèse au fractionnement plus ou moins grand du carbone dans la molécule totale, dont les éléments n'ont dépensé qu'une partie de leur énergie disponible de combinaison et n'ont, par suite, qu'incomplètement perdu leur individualité, et leurs activités propres, dont le point d'ébullition est la somme.

Telle serait, selon nous, la cause des phénomènes que nous avons signalés et dont la constance nous a frappé. S'il en était ainsi, on pourrait, étant donnée la formule brute d'un composé encore inconnu, déterminer à l'avance les points d'ébullition des divers isomères indiqués par la théorie; et, inversement, étant donné le point d'ébullition, reconnaître, ma-

thématiquement, en présence duquel des isomères possibles on se trouve.

Il va sans dire, que, de toute façon, il y aurait encore bien des inconnues à dégager dans un problème aussi complexe.

Tout ce que nous avons prétendu ici, c'est signaler à de plus habiles que nous une voie qu'il peut y avoir intérêt à reconnaître.

Quant à notre hypothèse en elle-même, est-il besoin de dire que nul n'en fait meilleur marché que nous? Vérité? ce serait bien chanceux. « Antichambre de vérité? » selon l'expression de Leibniz, nous osons à peine l'espérer. « Carré d'absurdité? » comme dit notre spirituel maître M. Deville, c'est fort possible.

Mais n'importe, une chose demeure certaine : c'est que, comme disaient les péripatéticiens, « la nature ne fait rien en vain » et qu'à des phénomènes constants et conformes à eux-mêmes doit correspondre une loi qui les relie. Nos applaudissements seront les premiers à saluer celui qui, plus heureux que nous, la dégagera.

Vu : JUNGFLEISCH.

Vu :

Le Directeur de l'École supérieure de Pharmacie,

CHATIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

Paris. — Typ. G. Chamerot, 19, rue des Saints-Pères. — 9882.

